


CONDUCTIVE ADHESIVE FILM, ITS PRODUCTION AND ADHESION METHOD THEREFOR

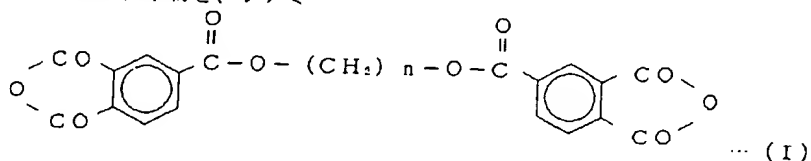
Patent Number: JP6145639
Publication date: 1994-05-27
Inventor(s): YUSA MASAMI; others: 04
Applicant(s): HITACHI CHEM CO LTD
Requested Patent:  JP6145639
Application Number: JP19930193452 19930804
Priority Number(s):
IPC Classification: C09J179/08; C09J7/00; C09J7/02; C09J163/00; H01B5/14; H01L21/52; H05K3/38
EC Classification:
Equivalents: JP3288146B2

Abstract

PURPOSE: To obtain a conductive adhesion film containing a specific polyimide resin and a conductive filler, excellent in heat resistance and hot adhesive force and useful for die-bonding materials, etc.

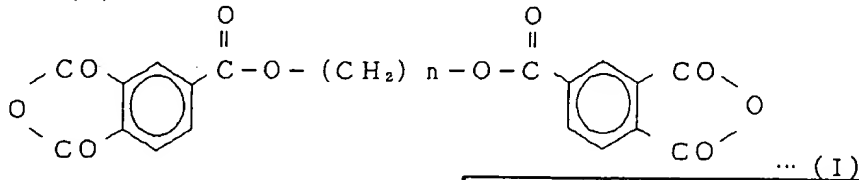
CONSTITUTION: This adhesive film comprises (A) 100 pts.wt. of a polyimide resin obtained by reacting a tetracarboxylic acid dianhydride containing a tetracarboxylic acid dianhydride of the formula (n) is 2-20) in an amount of ≥ 70 mol.% based on the whole tetracarboxylic acid dianhydride with a diamine such as 1,2-diaminoethane, etc., (B) a conductive filler such as silver powder preferably in an amount of 1-8000 pts.wt., and further preferably (C) a thermosetting resin such as a resin composition containing an epoxy resin, phenolic resin, and a curing accelerating agent preferably in an amount of 0.1-200 pts.wt. The film is preferably nipped with a semi-conductor element and a supporting member and subsequently heated and pressed to adhere the semiconductor to the supporting member.

Data supplied from the esp@cenet database - I2



【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 式 (I)



(ただし、 $n = 2 \sim 20$ の整数を示す。)で表されるテトラカルボン酸二無水物、の含量が全テトラカルボン酸二無水物の70モル%以上であるテトラカルボン酸二無水物と、ジアミンを反応させて得られるポリイミド樹脂、及び(B)導電性フィラー、を含有してなる導電性接着フィルム。

【請求項2】 (A) 式 (I) のテトラカルボン酸二無水物、の含量が全テトラカルボン酸二無水物の70モル%以上であるテトラカルボン酸二無水物と、ジアミンを反応させて得られるポリイミド樹脂；100重量部に対し、

(B) 導電性フィラー；1～8000重量部、を含有してなる導電性接着フィルム。

【請求項3】 (A) 式 (I) のテトラカルボン酸二無水物、の含量が全テトラカルボン酸二無水物の70モル%以上であるテトラカルボン酸二無水物と、ジアミンを反応させて得られるポリイミド樹脂；

(B) 導電性フィラー、及び

(C) 熱硬化性樹脂、を含有してなる導電性接着フィルム。

【請求項4】 (A) 式 (I) のテトラカルボン酸二無水物、の含量が全テトラカルボン酸二無水物の70モル%以上であるテトラカルボン酸二無水物と、ジアミンを反応させて得られるポリイミド樹脂；100重量部に対し、

(B) 導電性フィラー；1～8000重量部、及び

(C) 熱硬化性樹脂；0.1～200重量部、を含有してなる導電性接着フィルム。

【請求項5】 熱硬化性樹脂が、エポキシ樹脂、フェノール樹脂及び硬化促進剤を含有する樹脂である、請求項3又は4の導電性接着フィルム。

【請求項6】 熱硬化性樹脂が、1分子中に少なくとも2個の熱硬化性イミド基を有するイミド化合物である、請求項3又は4の導電性接着フィルム。

【請求項7】 半導体素子と支持部材の間に請求項1～6のいずれかの導電性接着フィルムを挟み、加熱圧着する、半導体素子と支持部材との接着法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ICやLSIとリードフレームの接合材料、すなわちダイボンディング用材料として用いられる導電性接着フィルム、その製造法及び

【化1】

接着法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、ICやLSIとリードフレームの接合にはAu-Si共晶合金、半田あるいは銀ペースト等が用いられている。Au-Si共晶合金は、耐熱性及び耐湿性は高いが、弾性率が大きい大型チップへ適用した場合に割れやすいほか、高価である難点がある。半田は安価であるものの、耐熱性が劣り、更に弾性率はAu-Si共晶合金と同様に高く、大型チップへ適用が困難である。いっぽう、銀ペーストは安価で、耐湿性が高く、弾性率も上記3者の中では最も低く、350℃の熱圧着型ワイヤボンダーに適用できる耐熱性も有するので、現在ハICやLSIとリードフレームの接着用材料の主流である。しかし、近年ICやLSIの高集積化が進み、それに伴ってチップが大型化しているなかで、ICやLSIとリードフレームを銀ペーストで接合しようとする場合、銀ペーストをチップ全面に広げ塗布するには困難を伴う。

【0003】 マイクロエレクトロニクス マニュファクチャリング アンド テスティング(MICROELECTRONIC MANUFACTURING AND TESTING 1985年10月)に、導電性フィラーを熱可塑性樹脂に充填したダイボンド用の導電性接着フィルムが報告された。これは熱可塑性樹脂の融点付近まで温度を上げ、加圧接着するものである。

【0004】

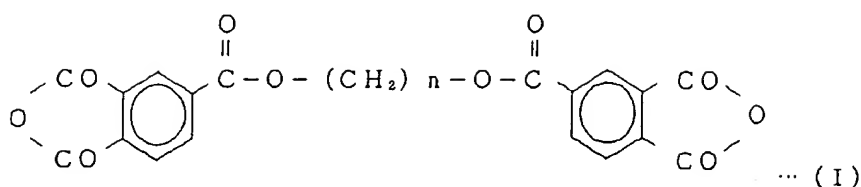
【発明が解決しようとする課題】 上記雑誌で報告された導電性接着フィルムは、融点が低い熱可塑性樹脂を選んで用いると接着温度を低くすることができ、リードフレームの酸化等、チップに与えるダメージは少なく済む。しかし、熱時接着力が低いのでダイボンド後の熱処理、例えばワイヤボンド、封止工程等に耐えられない。そのような熱処理に耐えられるように融点の高い熱可塑性樹脂を用いると、接着温度が高くなり、リードフレームの酸化等のダメージを受ける問題がある。本発明は、ダイボンド時の熱処理を従来の銀ペーストと同じように比較的低温で行うことができ、かつ、熱時接着力の高いダイボント用導電性接着フィルムを提供することを目的としている。

【0005】

【課題を解決するための手段】

① 本発明の導電性接着フィルムは、(A) 式 (I)

【化2】



(ただし、 $n = 2 \sim 20$ の整数を示す。)で表されるテトラカルボン酸二無水物、の含量が、全テトラカルボン酸二無水物に対して70モル%以上であるテトラカルボン酸二無水物と、ジアミンを反応させて得られる、ポリイミド樹脂; 100重量部、に対し、

(B) 導電性フィラー; 1~8000重量部、を含有してなる導電性接着フィルムである。

【0006】また本発明の導電性接着フィルムは、次のようにして製造する。

(1) 式(I)のテトラカルボン酸二無水物、の含量が全テトラカルボン酸二無水物の70モル%以上であるテトラカルボン酸二無水物と、ジアミンを反応させて得られるポリイミド樹脂(A); 100重量部、を有機溶媒に溶解し、

(2) 導電性フィラー(B); 1~8000重量部を加え、混合し、

(3) ベースフィルム上に塗布し、加熱する。

【0007】上記のポリイミド樹脂の原料として用いられる、式(I)のテトラカルボン酸二無水物としては、 n が2~5のとき、1, 2- (エチレン) ビス (トリメリテート二無水物)、1, 3- (トリメチレン) ビス (トリメリテート二無水物)、1, 4- (テトラメチレン) ビス (トリメリテート二無水物)、1, 5- (ペンタメチレン) ビス (トリメリテート二無水物)、 n が6~20のとき、1, 6- (ヘキサメチレン) ビス (トリメリテート二無水物)、1, 7- (ヘプタメチレン) ビス (トリメリテート二無水物)、1, 8- (オクタメチレン) ビス (トリメリテート二無水物)、1, 9- (ノナメチレン) ビス (トリメリテート二無水物)、1, 10- (デカメチレン) ビス (トリメリテート二無水物)、1, 12- (ドデカメチレン) ビス (トリメリテート二無水物)、1, 16- (ヘキサデカメチレン) ビス (トリメリテート二無水物)、1, 18- (オクタデカメチレン) ビス (トリメリテート二無水物)、等があり、これら2種以上を併用してもよい。

【0008】上記テトラカルボン酸二無水物は、無水トリメリット酸モノクロライド及び対応するジオールから合成することができる。また、全テトラカルボン酸二無水物に対して上記テトラカルボン酸二無水物の含まれる量は、70モル%以上である。70モル%未満であると、接着フィルムの接着時の温度が高くなり好ましくない。

【0009】式(I)のテトラカルボン酸二無水物と共に使用できるテトラカルボン酸無水物としては、例えば、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジ

フェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ジフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) プロパン二無水物、2, 2'-ビス (2, 3-ジカルボキシフェニル) プロパン二無水物、1, 1'-ビス (2, 3-ジカルボキシフェニル) エタン二無水物、1, 1'-ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) エタン二無水物、ビス (2, 3-ジカルボキシフェニル) メタン二無水物、ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) メタン二無水物、ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) スルホン二無水物、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) エーテル二無水物、ベンゼン-1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸二無水物、3, 4, 3', 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 2', 3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 4, 5-ナフタレン-テトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレン-テトラカルボン酸二無水物、

【0010】2, 6-ジクロルナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物、2, 7-ジクロルナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-テトラクロルナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物、フエナンスレン-1, 8, 9, 10-テトラカルボン酸二無水物、ピラジン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、チオフェン-2, 3, 4, 5-テトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 4, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 2', 3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) ジメチルシラン二無水物、ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) メチルフェニルシラン二無水物、ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) ジフェニルシラン二無水物、1, 4-ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) ジメチルシリル) ベンゼン二無水物、1, 3-ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) -1, 1, 3, 3'-テトラメチルジシクロヘキサン二無水物、p-フェニルビス (トリメリット酸モノエステル酸無水物)、

【0011】エチレンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸二無水物、デカヒドロナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物、4, 8-ジメチル-1, 2, 3, 5, 6, 7-

ヘキサヒドロナフタレン-1, 2, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、シクロペンタン-1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸二無水物、ピロリジン-2, 3, 4, 5-テトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、ビス(エキソ-ビスクロ〔2, 2, 1〕ヘプタン-2, 3-ジカルボン酸無水物)スルホン、ビスクロ(2, 2, 2)-オクト(7)-エン2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物、2, 2-ビス〔4-(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル〕ヘキサフルオロプロパン二無水物、4, 4'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルフィド二無水物、1, 4-ビス(2-ヒドロキシヘキサフルオロイソプロピル)ベンゼンビス(トリメリット酸無水物)、1, 3-ビス(2-ヒドロキシヘキサフルオロイソプロピル)ベンゼンビス(トリメリット酸無水物)、5-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフリル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物、テトラヒドロフラン-2, 3, 4, 5-テトラカルボン酸二無水物等があり、2種類以上を混合して用いてもよい。

【0012】本発明で使用されるジアミンとしては、1, 2-ジアミノエタン、1, 3-ジアミノプロパン、1, 4-ジアミノブタン、1, 5-ジアミノペンタン、1, 6-ジアミノヘキサン、1, 7-ジアミノヘプタン、1, 8-ジアミノオクタン、1, 9-ジアミノノナン、1, 10-ジアミノデカン、1, 11-ジアミノウンデカン、1, 12-ジアミノドデカン等の脂肪族ジアミン、*o*-フェニレンジアミン、*m*-フェニレンジアミン、*p*-フェニレンジアミン、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、3, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジアミノジフェニルジフルオロメタン、3, 4'-ジアミノジフェニルジフルオロメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルジフルオロメタン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルフィド、3, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、

【0013】3, 3'-ジアミノジフェニルケトン、3, 4'-ジアミノジフェニルケトン、4, 4'-ジアミノジフェニルケトン、2, 2-ビス(3-アミノフェニル)プロパン、2, 2'-〔3, 4'-ジアミノジフェニル〕プロパン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-〔3, 4'-ジアミノ

ジフェニル〕ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、3, 3'-(1, 4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン))ビスアニリン、3, 4'-(1, 4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン))ビスアニリン、4, 4'-(1, 4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン))ビスアニリン、2, 2-ビス(4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)スルフィド、ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)スルフィド、ビス(4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)スルホン、ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)スルホン等の芳香族ジアミンを挙げることができる。

【0014】テトラカルボン酸二無水物とジアミンの縮合反応は、有機溶媒中で行う。この場合、テトラカルボン酸二無水物とジアミンは等モル又はほぼ等モルで用いるのが好ましく、各成分の添加順序は任意である。用いる有機溶媒としては、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、*N*-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホリルアミド、*m*-クレゾール、*o*-クロルフェノール等がある。

【0015】反応温度は80℃以下、好ましくは0～50℃である。反応が進行するにつれ反応液の粘度が徐々に上昇する。この場合、ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸が生成する。

【0016】ポリイミドは、上記反応物(ポリアミド酸)を脱水閉環させて得ることができる。脱水閉環は120℃～250℃で熱処理する方法や化学的方法を用いて行うことができる。120℃～250℃で熱処理する方法の場合、脱水反応で生じる水を系外に除去しながら行うことが好ましい。この際、ベンゼン、トルエン、キシレン等を用いて水を共沸除去してもよい。なお、本発明においてポリイミド樹脂とは、ポリイミド及びその前駆体を総称する。ポリイミドの前駆体には、ポリアミド酸のほか、ポリアミド酸が部分的にイミド化したものがある。

【0017】化学的方法で脱水閉環させる場合は、閉環剤として無水酢酸、無水プロピオン酸、無水安息香酸の酸無水物、ジシクロヘキシルカルボジイミド等のカルボジイミド化合物等を用いる。このとき必要に応じてピリジン、イソキノリン、トリメチルアミン、アミノピリジン、イミダゾール等の閉環触媒を用いてもよい。閉環剤又は閉環触媒は、テトラカルボン酸二無水物1モルに対

し、それぞれ1～8モルの範囲で使用するのが好ましい。

【0018】また、接着力を向上させるため、ポリイミド樹脂にシランカップリング剤、チタン系カップリング剤、ノニオン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤、シリコン系添加剤等を適宜加えてもよい。

【0019】本発明で用いる導電性フィラー（B）は、接着剤に導電性を付与する目的で添加するものであり、銀粉、金粉、銅粉等の導電性金属粉体を単独に、又は2種以上混合して用いる。これらに導電性を損なわない範囲でシリカ、アルミナ、チタニア、ガラス、酸化鉄等の無機絶縁体を混合して使用することもできる。導電性フィラーの量は、ポリイミド樹脂100重量部に対し1～8000重量部、好ましくは50～4000重量部である。1重量部未満であると十分な導電性が得られず、8000重量部を越えると接着性が低下する。

【0020】本発明の導電性接着フィルムの製造は、以下のようにする。まずポリイミド樹脂を有機溶媒に溶解する。ここで用いられる有機溶媒は、均一に溶解又は混練できるものであれば特に制限はなく、そのようなものとしては例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トルエン、ベンゼン、キシレン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、エチルセロソルブ、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブ、ジオキサン等が挙げられる。

【0021】次いで、導電性フィラーを加え、必要に応じて添加剤を加え、混合する。この場合、通常の攪拌機、らいかい機、三本ロール、ボールミルなどの分散機を適宜組み合わせ、混練を行ってもよい。

【0022】こうして得たペースト状混合物を、例えばポリエステル製シート等のベースフィルム上に均一に塗布し、使用した溶媒が十分に揮散する条件、すなわち、おおむね60～200℃の温度で、0.1～30分間加熱し、導電性接着フィルムとし、通常、使用時にベースフィルムを除去して接着に用いる。

【0023】② 本発明の導電性接着フィルムは、

(A) 前記式(1)のテトラカルボン酸二無水物、の含量が、全テトラカルボン酸二無水物の70モル%以上であるテトラカルボン酸二無水物と、ジアミンを反応させて得られるポリイミド樹脂；100重量部に対し、

(B) 導電性フィラー；1～8000重量部、のほかに

(C) 熱硬化性樹脂；0.1～200重量部、を含有してなる導電性接着フィルムでもある。

【0024】ここで、熱硬化性樹脂は、エポキシ樹脂、フェノール樹脂及び硬化促進剤を含有する樹脂、及び、1分子中に少なくとも2個の熱硬化性イミド基を有するイミド化合物から選ぶ。

【0025】また本発明の導電性接着フィルム、すなわ

ち、熱硬化性樹脂が、エポキシ樹脂、フェノール樹脂及び硬化促進剤を含有する樹脂である場合の導電性接着フィルムは、

(1)式(1)のテトラカルボン酸二無水物、の含量が、全テトラカルボン酸二無水物の70モル%以上であるテトラカルボン酸二無水物と、ジアミンを反応させて得られるポリイミド樹脂（A）；100重量部、

エポキシ樹脂；1～200重量部、

フェノール樹脂；エポキシ樹脂100重量部に対し、2～150重量部、及び

硬化促進剤；エポキシ樹脂100重量部に対し、0.01～50重量部、を有機溶媒に溶解し、

(2)導電性フィラー（B）；1～8000重量部を加え、混合し、

(3)ベースフィルム上に塗布し、加熱する、ことにより製造され、熱硬化性樹脂が、1分子中に少なくとも2個の熱硬化性イミド基を有するイミド化合物である場合の導電性接着フィルムは、(1)式(1)のテトラカルボン酸二無水物、の含量が、全テトラカルボン酸二無水物の70モル%以上であるテトラカルボン酸二無水物と、ジアミンを反応させて得られるポリイミド樹脂（A）；100重量部、及び1分子中に少なくとも2個の熱硬化性イミド基を有するイミド化合物；0.1～200重量部、を有機溶媒に溶解し、(2)導電性フィラー（B）、を加え、混合し、(3)ベースフィルム上に塗布し、加熱する、ことにより製造される。

【0026】熱硬化性樹脂を含有させた導電性接着フィルムは、熱時の剪断接着力が高くなる特徴がある。しかし、熱時のピール接着力は逆に低下するので、使用目的に応じて、熱硬化性樹脂含有又は非含有の導電性接着フィルムとし、使い分けるとよい。なお、ここで、熱硬化性樹脂とは、加熱により3次元的網目構造を形成し、硬化する樹脂のことである。

【0027】熱硬化性樹脂を含有させる場合、熱硬化性樹脂の量は、ポリイミド樹脂（A）100重量部に対し0.1～200重量部、好ましくは1～100重量部とする。200重量部を越えるとフィルム形成性が悪くなる。

【0028】熱硬化性樹脂として、エポキシ樹脂、フェノール樹脂及び硬化促進剤を含有する樹脂を選ぶ場合に、用いられるエポキシ樹脂は、分子内に少なくとも2個のエポキシ基を含むもので、硬化性や硬化物特性の点からフェノールのグリシジルエーテル型のエポキシ樹脂が好ましい。このような樹脂としては、ビスフェノールA、ビスフェノールAD、ビスフェノールS、ビスフェノールFもしくはハロゲン化ビスフェノールAとエピクロロヒドリンの縮合物、フェノールノボラック樹脂のグリシジルエーテル、クレゾールノボラック樹脂のグリシジルエーテル、ビスフェノールAノボラック樹脂のグリシジルエーテル等が挙げられる。エポキシ樹脂の量は、

ポリイミド樹脂100重量部に対し1~200重量部、好ましくは5~100重量部で、200重量部を越えるとフィルム形成性が悪くなる。

【0029】用いられるフェノール樹脂は、分子中に少なくとも2個のフェノール性水酸基を有するもので、このような樹脂としては例えば、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ビスフェノールAノボラック樹脂、ポリ-p-ビニルフェノール、フェノールアラキル樹脂等が挙げられる。フェノール樹脂の量は、エポキシ樹脂100重量部に対して2~150重量部、好ましくは50~120重量部で、2重量部未満もしくは150重量部を越えると硬化性が不充分となる。

【0030】硬化促進剤は、エポキシ樹脂を硬化させるために用いられるものであれば特に制限はない。このようなものとしては例えば、イミダゾール類、ジシアジアミド誘導体、ジカルボン酸ジヒドラジド、トリフェニルホスフィン、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、2-エチル-4-メチルイミダゾール-テトラフェニルボレート、1,8-ジアザビシクロ

(5,4,0)ウンデセン-7-テトラフェニルボレート等が用いられる。これらは、2種以上を併用してもよい。硬化促進剤の量はエポキシ樹脂100重量部に対し、0.01~50重量部、好ましくは0.1~20重

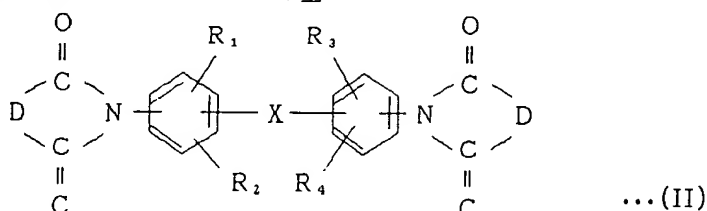
量部で、0.01重量部未満では、硬化性が不充分となり、50重量部を越えると保存安定性が悪くなる。

【0031】このような導電性接着フィルムの製造は、以下のようにする。まずエポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリイミド系樹脂を有機溶媒に溶解する。ここで用いられる有機溶媒は、上記材料を均一に溶解又は混練できるものであれば特に制限はなく、先に挙げたジメチルホルムアミド等の溶媒がある。

【0032】次いで、硬化促進剤、導電性フィラー及び必要に応じ添加剤を加え、先に述べた手順と同様にし、混合・混練し、ペースト状混合物を得、これをペーストフィルム上に均一に塗布し、加熱して、導電性接着フィルムとする。

【0033】熱硬化性樹脂として、1分子中に少なくとも2個の熱硬化性イミド基を有するイミド化合物を使用する場合、その化合物の例としては、パラビスマレイミドベンゼン、メタビスマレイミドベンゼン、パラビスマレイミドベンゼン、1,4-ビス(p-マレイミドクミル)ベンゼン、1,4-ビス(m-マレイミドクミル)ベンゼンのほか、下記の式(II)~(IV)で表されるイミド化合物等がある。

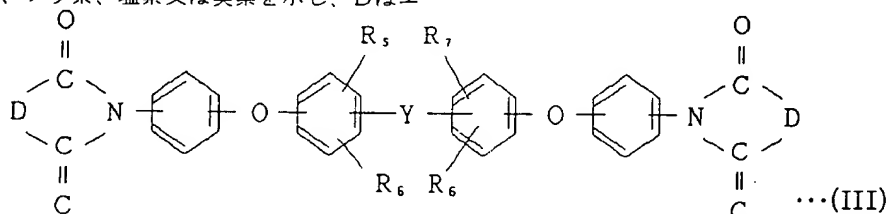
【化3】



〔式(II)中、XはO、CH₂、CF₂、SO₂、S、C O、C(CH₃)₂又はC(CF₃)₂を示し、R₁、R₂、R₃及びR₄はそれぞれ独立に水素、低級アルキル基、低級アルコキシ基、フッ素、塩素又は臭素を示し、Dはエ

チレン性不飽和二重結合を有するジカルボン酸残基を示す。〕

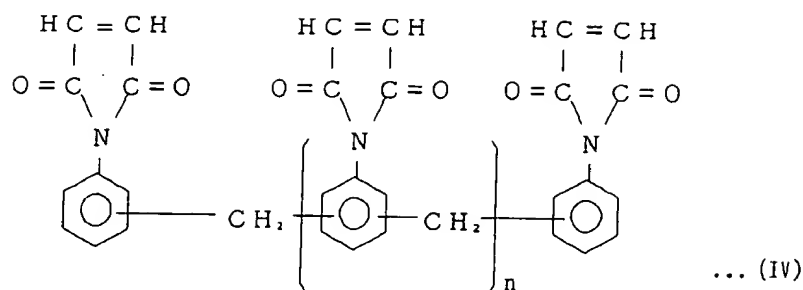
【化4】



〔式(III)中、YはO、CH₂、CF₂、SO₂、S、C O、C(CH₃)₂又はC(CF₃)₂を示し、R₅、R₆、R₇及びR₈はそれぞれ独立に水素、低級アルキル基、低級アルコキシ基、フッ素、塩素又は臭素を示し、Dはエ

チレン性不飽和二重結合を有するジカルボン酸残基を示す。〕

【化5】



〔式 (IV) 中、 n は 0 ～ 4 の整数を示す。〕

【0034】本発明で用いられるイミド化合物の量は、ポリイミド樹脂 100 重量部に対して 0.1 ～ 200 重量部、好ましくは 1 ～ 100 重量部である。200 重量部を越えるとフィルム形成性が悪くなる。

【0035】式 (II) のイミド化合物としては、例えば、4, 4-ビスマレイミドジフェニルエーテル、4, 4-ビスマレイミドジフェニルメタン、4, 4-ビスマレイミド-3, 3'-ジメチル-ジフェニルメタン、4, 4-ビスマレイミドジフェニルスルホン、4, 4-ビスマレイミドジフェニルスルフィド、4, 4-ビスマレイミドジフェニルケトン、2, 2'-ビス (4-マレイミドフェニル) プロパン、4, 4-ビスマレイミドジフェニルフルオロメタン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス (4-マレイミドフェニル) プロパン、等がある。

【0036】式 (III) のイミド化合物としては、例えば、ビス [4- (4-マレイミドフェノキシ) フェニル] エーテル、ビス [4- (4-マレイミドフェノキシ) フェニル] メタン、ビス [4- (4-マレイミドフェノキシ) フェニル] フルオロメタン、ビス [4- (4-マレイミドフェノキシ) フェニル] スルホン、ビス [4- (3-マレイミドフェノキシ) フェニル] スルホン、ビス [4- (4-マレイミドフェノキシ) フェニル] スルフィド、ビス [4- (4-マレイミドフェノキシ) フェニル] ケトン、2, 2'-ビス [4- (4-マレイミドフェノキシ) フェニル] プロパン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス [4- (4-マレイミドフェノキシ) フェニル] プロパン、等がある。

【0037】これらイミド化合物の硬化を促進するため、ラジカル重合剤を使用してもよい。ラジカル重合剤としては、アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキサイド、イソブチルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、アセチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、アゾビスイソブチロニトリル等がある。このとき、ラジカル重合剤の使用量は、イミド化合物 100 重量部に対して概ね 0.01 ～ 1.0 重量部が好ましい。

【0038】この場合の導電性接着フィルムの製造は、以下のようにする。まず、ポリイミド樹脂 (A) 及び上

記のイミド化合物を取り、先と同様にして、有機溶媒に溶解し、導電性フィラー及び必要に応じ添加剤を加え、混合・混練し、混合・混練し、ペースト状混合物を得、これをベースフィルム上に均一に塗布し、加熱して、導電性接着フィルムとする。

【0039】IC、LSI等の半導体素子と、リードフレーム、セラミックス配線板、ガラスエポキシ配線板、ガラスポリイミド配線板等の支持部材との間に、本発明で得られた導電性接着フィルムを挟み、加熱圧着すると、両者は接着する。

【0040】

【実施例】以下、本発明を実施例により説明する。

合成例 1

温度計、攪拌機及び塩化カルシウム管を備えた 500 ml の四つ口フラスコに、2, 2-ビス (4-アミノフェノキシフェニル) プロパン 41 g (0.1 モル) 及びジメチルアセトアミド 150 g をとり、攪拌した。ジアミンの溶解後、フラスコを氷浴中で冷却しながら、1, 2- (エチレン) ビス (トリメリテート二無水物) 41 g (0.1 モル) を少量ずつ添加した。室温で 3 時間反応させたのち、キシレン 30 g を加え、 N_2 ガスを吹き込みながら 150℃ で加熱し、水と共にキシレンを共沸除去した。その反応液を水中に注ぎ、沈殿したポリマーを濾過により採り、乾燥してポリイミド樹脂 (A₁) を得た。

【0041】合成例 2

温度計、攪拌機及び塩化カルシウム管を備えた 500 ml の四つ口フラスコに、ビス [4- (3-アミノフェノキシ) フェニル] スルホン 43.2 g (0.1 モル) 及び N-メチル-2-ピロリドン 150 g をとり、攪拌した。ジアミンの溶解後、室温で、1, 4- (テトラメチレン) ビス (トリメリテート二無水物) 43.8 g (0.1 モル) を加えた。5℃以下で 5 時間反応させ、無水酢酸 20.4 g (0.2 モル) 及びピリジン 15.8 g (0.2 モル) を加え、1 時間室温で攪拌した。この反応液を水中に注ぎ、沈殿したポリマーを濾過により採り、乾燥してポリイミド樹脂 (A₂) を得た。

【0042】合成例 3

温度計、攪拌機、塩化カルシウム管を備えた 500 ml の四つ口フラスコに、2, 2-ビス (4-アミノフェノキシフェニル) プロパン 32.8 g (0.08 モル)、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジアミ

ノジフェニルメタン5.08g(0.02モル)及びジメチルアセトアミド100gをとり、攪拌した。ジアミンの溶解後、フラスコを氷浴中で冷却しながら、1,10-(デカメチレン)ビス(トリメリテート二無水物)41.8g(0.08モル)及びベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物6.44g(0.02モル)を少量ずつ添加した。添加終了後、氷浴中で3時間、更に室温で4時間反応させた後、無水酢酸25.5g(0.25モル)及びピリジン19.8g(0.25モル)を添加

し、2時間室温で攪拌した。その反応液を水中に注ぎ、沈殿したポリマーを濾過により採り、乾燥してポリイミド樹脂(A₃)を得た。

【0043】実施例1

表1に示す配合表に従い、まず、2種類のペースト状混合物を調合した。なお、表1中、TCG-1とあるのは、徳力化学(株)製の銀粉を意味する。

【表1】

表1 配合表

(単位：重量部)

| 材 料 | No. 1 | No. 2 |
|---------------------|------------------------|------------------------|
| ポリイミド樹脂 | A ₁ 100部 | A ₁ 100部 |
| 銀粉(TCG-1) | 150 | 67 |
| 溶 媒 (ジメチルアセトアミド) | 300 | 300 |

【0044】このペースト状混合物を30～50μmの厚さにポリエステルフィルム上に塗布し、80℃で10分、つづいて150℃で30分加熱し、2種類の導電性

接着フィルムを得た。フィルム形成性は、いずれも良好であった(表2)。

【表2】

表2 ワニスのフィルム形成性

| 項 目 | No. 1 | No. 2 |
|---------|-------|-------|
| フィルム形成性 | ○ | ○ |

なお、表2(あるいは、後述の表4及び表6)において、フィルム形成性の○、×はそれぞれ下記の意味である。

○：ベトツキがなく、ポリエステルフィルムから容易に剥がすことができる。

×：ベトツキがあり、又はフィルムが脆く、ポリエステ

ルフィルムから剥がすことが困難。

【0045】実施例2

表3に示す配合表に従い、No. 3～No. 8の6種類のペースト状混合物(ただし、No. 8は比較)を調合した。

【表3】

表3 配合表

(単位：重量部)

| 材 料 | No. 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8(比較) |
|---------|-----------------|----------------|-----------------|----------------|----------------|------------------|
| エポキシ樹脂 | YDCN-702 50部 | N-865 20部 | ESCN-195 10部 | N-865 10部 | N-865 7部 | YDCN-702 100部 |
| フェノール樹脂 | H-1 24 | H-1 10 | VH-4170 6 | VH-4170 6 | VH-4170 5 | H-1 48 |
| 硬化促進剤 | 2P4MHZ 0.5 | TPPK 0.4 | 2MA-OK 0.1 | TPPK 0.5 | TPPK 0.7 | 2P4MHZ 1 |
| ポリイミ | A ₁ | A ₂ | A ₃ | A ₁ | A ₁ | — |

| | | | | | | |
|-----|--------------|--------------|-------------|--------------|-------------|--------------|
| ド樹脂 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 0 |
| 銀 粉 | TCG-1 400 | TCG-1 200 | TCG-1 70 | TCG-1 500 | TCG-1 67 | TCG-1 800 |
| 溶 媒 | DMAA 400 | NMP 200 | DMF 100 | DMF 100 | DMF 67 | DMAA 1000 |

【0046】なお、表3において、種々の記号は下記の意味である。

YDCH-702：東都化成、クレゾールノボラック型エポキシ (エポキシ当量220)

N-865：大日本インキ製、ビスフェノールノボラック型エポキシ (エポキシ当量208)

ESCN-195：日本化薬、クレゾールノボラック型エポキシ (エポキシ当量200)

H-1：明和化成、フェノールノボラック (OH当量106)

VH-4170：大日本インキ、ビスフェノールAノボラック

(OH当量118)

TCG-1：徳力化学

DMAA：ジメチルアセトアミド

NMP：N-メチルピロリドン

DMF：ジメチルホルムアミド

【0047】このペースト状混合物を30～50μmの厚さにポリエステルフィルム上に塗布し、80℃で10分、つづいて150℃で30分加熱し、導電性接着フィルムを得た。フィルム形成性は、表4に示した。

【表4】

表4 ワニスのフィルム形成性

| 項 目 | No. 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 (比較) |
|---------|-------|---|---|---|---|--------|
| フィルム形成性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | × |

【0048】実施例3

表5に示す配合表に従い、No. 9～No. 13の5種類のペ

表5 配合表

ースト状混合物を調合した。

【表5】

(単位：重量部)

| 材 料 | No. 9 | 10 | 11 | 12 | 13 |
|-------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| ポリイミド 樹脂 | A ₁ 100部 | A ₂ 100部 | A ₃ 100部 | A ₁ 100部 | A ₁ 100部 |
| イミド化合物 | BMDADPM 20 | BMDADPM 50 | BMPPP 10 | BMPPP 50 | BMDADPE 30 |
| 銀粉 (TCG-1) | 500 | 50 | 100 | 800 | 100 |
| 溶 媒 | DMAA | DMAA | NMP | DMF | DMAA |
| その他 | BPO 0.1 | DCPO 0.2 | BPO 0.01 | CHPO 0.003 | DCPO 0.1 |

【0049】ただし、表5中の記号は、下記の意味である。

BMDADPM：4, 4'-ビスマレイミドジアミノジフェニルメタン

BMPPP：2, 2-ビス(4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル)プロパン

BMDADPE：4, 4'-ビスマレイミドジアミノジフェニル

ルエーテル

DMAA：ジメチルアセトアミド

NMP：N-メチルピロリドン

DMP：ジメチルホルムアミド

BPO：ベンゾイルパーオキシサイド

DCPO：ジクミルパーオキシサイド

CHPO：クメンハイドロパーオキシサイド

【0050】ペースト状混合物を30～50 μ mの厚さにポリエステルフィルム上に塗布し、80℃で10分、つづいて150℃で15分加熱し、導電性接着フィルムを

得た。フィルム形成性は、表6に示した。

【表6】

表6 ワニスのフィルム形成性

| 項 目 | No. 9 | 10 | 11 | 12 | 13 |
|---------|-------|----|----|----|----|
| フィルム形成性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |

【0051】試験例 1

実施例1で得られた導電性接着フィルムの剪断接着力を測定すると、表7に示す通りであった。なお、試験方法は、導電性接着フィルムを4×4mmの大きさに切断し、これを4×4mmのシリコンチップと銀メッキ付リ

ードフレームの間に挟み、1000gの荷重をかけて、260℃、3秒間圧着させたのち、プッシュプルゲージを用いて、室温時及び350℃加熱20秒後の熱時に、剪断接着力を測定した。

【表7】

表7 導電性接着フィルムの剪断接着力

| 項 目 | No. 1 | No. 2 |
|-------------|-------|-------|
| 剪断接着力 室温 | 15.0 | 14.5 |
| (kgf/ chip) | | |
| 350℃ | 0.5 | 0.4 |

【0052】試験例 2

実施例2で得られた導電性接着フィルムの剪断接着力を測定すると、表8に示す通りであった。なお、試験方法は、導電性接着フィルムを4×4mmの大きさに切断し、これを4×4mmのシリコンチップと銀メッキ付リードフレームの間に挟み、50gの荷重をかけて、200℃、3秒間圧着させたのち、プッシュプルゲージを用

いて、室温時及び350℃加熱20秒後の熱時に、剪断接着力を測定した。表7及び表8を比較すると、熱硬化性樹脂含有の導電性接着フィルム (No. 3～7) は、熱硬化性樹脂非含有の導電性接着フィルム (No. 1～2) よりも、350℃における剪断接着力が高いことが分かる。

【表8】

表8 導電性接着フィルムの剪断接着力

| 項 目 | No. 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 (比較) |
|-------------|-------|------|------|-----|------|--------|
| 剪断接着力 室温 | 11.0 | 10.5 | 12.3 | 9.8 | 13.4 | —* |
| (kgf/ chip) | | | | | | |
| 350℃ | 2.0 | 2.5 | 3.0 | 1.8 | 2.1 | —* |

*: フィルムが形成できなかったもので、測定不可。

【0053】試験例 3

実施例3で得られた導電性接着フィルムの剪断接着力を測定すると、表9に示す通りであった。なお、試験方法

は、試験例2と同様に行なった。

【表9】

表9 導電性接着フィルムの剪断接着力

| 項 目 | No. 9 | 10 | 11 | 12 | 13 |
|------------|-------|------|------|------|------|
| 剪断接着力 室温 | 10.7 | 12.3 | 17.5 | 15.7 | 11.3 |
| (kgf/chip) | | | | | |
| 350℃ | 1.5 | 3.3 | 2.8 | 2.3 | 2.8 |

【0054】試験例 4

実施例1及び実施例2で得られた導電性接着フィルムの

ピール接着力を測定すると、表10に示す通りであった。なお、ピール接着力は、導電性接着フィルムを8×8mmの大きさに切断し、これを8×8mmのシリコンチップと銀メッキ付リードフレームの間に挟み、100

0gの荷重をかけて、300℃、5秒間圧着させたのち、250℃、20秒加熱時に測定した。

【表10】

表10 導電性接着フィルムのピール接着力

| 項 目 | No. 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 (比較) |
|---------------------------|-------|----|-----|-----|-----|-----|-----|--------|
| ピール接着力 (kgf/chip) 250℃ | >3 | >3 | 1.9 | 1.5 | 1.7 | 1.0 | 2.5 | —* |

*：フィルムが形成できなかったため、測定不可。

表10の結果から、熱硬化性樹脂非含有の導電性接着フィルム（No. 1～2）は熱硬化性樹脂含有の導電性接着フィルム（No. 3～7）よりも、250℃におけるピール接着力が高いことが分かる。

【0055】

【発明の効果】請求項1～請求項6の導電性接着フィルムは、比較的低温で行うことのできるダイボンド用導電性接着フィルムである。請求項7の方法により、半導体素子と支持部材を接着できる。

フロントページの続き

| (51)Int. Cl. ⁵ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|-------|----------|-----|--------|
| C 0 9 J 163/00 | J F N | 8830-4 J | | |
| | J F P | 8830-4 J | | |
| H 0 1 B 5/14 | Z | | | |
| H 0 1 L 21/52 | E | 7376-4M | | |
| H 0 5 K 3/38 | E | 7011-4E | | |
| // H 0 1 B 1/22 | D | 7244-5G | | |

(72)発明者 宮寺 康夫
茨城県つくば市和台48番 日立化成工業株式会社筑波開発研究所内

(72)発明者 山崎 充夫
茨城県日立市東町4丁目13番1号 日立化成工業株式会社山崎工場内